Université de Strasbourg — Faculté de Pharmacie

Année 1933 — 1934 — No 110

EMPLOI
DE LA
FORMALDOXIME
POUR LE
DOSAGE COLORIMÉTRIQUE
DU CUIVRE ET DU MANGANÈSE

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le..... Juin 1934 à la
Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention PHARMACIE)

par

ADLY GIRGIS
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse:

MM. VOLMAR, Professeur, Président
A. SARTORY Professeur } Juges
LOBSTEIN, Professeur }

Imprimerie «SOSTRALIB», Strasbourg.
1934

Université de Strasbourg — Faculté de Pharmacie

Année 1933 — 1934 — No 1.0

EMPLOI
DE LA
FORMALDOXIME
POUR LE
DOSAGE COLORIMÉTRIQUE
DU CUIVRE ET DU MANGANÈSE

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le ..... Juin 1934 à la
Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention PHARMACIE)

par

ADLY GIRGIS
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse:

MM. VOLMAR, Professeur, Président
A. SARTORY Professeur, Juges
LOBSTEIN, Professeur, Juges

Imprimerie «SOSTRALIB», Strasbourg.
1 9 3 4

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

Administration.

MM. LOBSTEIN, *Doyen*, ✻, ⚕, I. ✿. ⚗
A. SARTORY, *Assesseur*, C. ✻, I. ✿, C. ⚗
CUVIER, *Secrétaire*, A. ✿.

Doyen honoraire.

M. JADIN, O. ✻, I. ✿. ⚗

Professeurs.

MM.	A. SARTORY, C. ✻, I. ✿, C. ⚗	Bactériologie
	LAVIALLE, I. ✿ ⚗	Botanique
	VOLMAR, I. ✿	Chimie organique
	LOBSTEIN, ✻, ⚕, I. ✿ ⚗	Matière médicale
	GUILLAUME, ✻, ⚕, I. ✿	Pharmacie galénique
	PASTUREAU O.✻ I.✿.....	Pharmacie chimique
	LAPP, A,✿, chargé du cours ..	Chimie analytique

Professeurs honoraires.

MM. BRAEMER, ✻, I. ✿, O ⚗
JADIN, O. ✻, I. ✿. ⚗

Chargé des fonctions d'Agrégé.

M. R. SARTORY. ⚗

Cours complémentaires.

MM.	VOLMAR, I. ✿	Chimie minérale
	LOBSTEIN, ✻, ⚕, I. ✿ ⚗....	Hydrologie et Hygiène
	GUILLAUME, ✻, ⚕, I. ✿	Zoologie
	EISENMANN	Législation et Déontologie
	R. SARTORY ⚗	Cryptogamie
	LAPP A. ✿	Physique
	COLLARD, I. ✿, ⚕	Toxicologie
Mme	LALLEMAND	Chimie biologique

Chefs de travaux pratiques.

MM.	R. SARTORY ⚗	Bactériologie et Parasitologie
	LAPP, A. ✿	Chimie pharmaceutique
	COLLARD, I. ✿, ⚕	Chimie et Physique
	BOHN, A. ✿	Histoire naturelle

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A Monsieur le Professeur

Y. VOLMAR

Directeur du Laboratoire de Chimie
de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Hommage de respectueuse
admiration et de vive gratitude

A mes Juges

Monsieur le Professeur E. LOBSTEIN
Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Monsieur le Professeur A. SARTORY
Professeur à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Hommage
de ma très haute estime

A mes Parents

en témoignage de profonde reconnaissance et de filiale affection

---

A mon Frère aîné

dont les conseils m'ont ouvert la voie de ma profession.

A mes Frères et Sœur.

A mes Amis.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552728_0051

INTRODUCTION.

Les méthodes actuellement employées pour le dosage des ions métalliques sont longues, et nécessitent des précipitations souvent incomplètes. Elles ont en outre l'inconvénient d'être sujettes à des erreurs inévitables au cours des filtrations, ou des calcinations. Aussi les procédés de dosages colorimétriques, sont elles employées de plus en plus aujourd'hui en analyse chimique, et la facilité avec laquelle les ions métalliques du groupe du fer et notamment le Manganèse donnent des réactions colorées spécifiques, la netteté des teintes obtenues nous ont conduit à appliquer cette technique si commode et si rapide, tout à fait indiquée pour le dosage en série du Cuivre et du Manganèse.

Nous avons été ainsi amenés à étudier une réaction indiquée par DENIGÈS, et qui s'est montrée parfaitement spécifique des ions du cuivre et du manganèse. Nous avons ensuite mis au point une technique pratique de dosage, en employant comme appareil de comparaison le Colorimètre de DUBOSQ, modifié par la maison YVON et JOBIN.

Avant d'aborder le sujet de notre travail, nous ne saurions manquer à une respectueuse tradition, à un devoir qu'il nous est agréable de remplir.

A notre Maître, M. le Professeur VOLMAR, Directeur du Laboratoire de Chimie de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, nous nous faisons un agréable devoir d'adresser nos

remerciements les plus sincères, pour la direction et les conseils qu'il a bien voulu nous donner au cours de nos travaux avec sa haute autorité.

L'affection dont ce Maître nous a entouré, et la façon avec laquelle il a bien voulu nous faire profiter de son savoir et de son expérience au cours de nos recherches, nous a été un précieux encouragement, et nous lui conserverons toujours un agréable souvenir.

Nous remercions également M. le Professeur LOBSTEIN, Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, qui a bien voulu accepter de juger notre travail.

Nous avons trouvé auprès de ce Maître, qui nous a toujours reçu avec une grande bienveillance, les encouragements les plus vifs durant nos études à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg. Nous lui adressons le témoignage de notre profonde gratitude.

Nos remerciements vont aussi à M. le Professeur A. SARTORY, qui nous a témoigné beaucoup d'intérêt et d'affection au cours de nos études à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

Nous tenons aussi à remercier M. DUQUÉNOIS, assistant de la Chaire de Chimie à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg pour l'aide qu'il nous a constamment donnée pendant la durée de notre travail.

Première Partie.

Partie Théorique

Chapitre premier.

LES OXIMES-REACTIFS SENSIBLES DES IONS METALLIQUES.

Les oximes sont des composés amphotères donnant des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases. L'ion H de l'oxime fonctionne comme cation en présence des acides, et comme anion en présence des alcalis.

Les travaux de Werner, Ley, Tschugaeff, Bruni et Fornara (1) ont montré l'existence des complexes organo-métalliques bien définis formés par les oximes, en présence d'ions métalliques.

Tschugaeff (2) en 1895 à utilisé la diméthylglyoxime pour la caractérisation du nickel, et a montré l'intérêt que présentaient en analyse certains complexes oximiques non décomposables en solution aqueuse; leur grande stabilité vis-à-vis des réactifs permet leur emploi tant pour la séparation qualitative de certains éléments métalliques, et que pour leur dosage quantitatif.

Le diméthylglyoxime, de formule

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ C = NoH \\ C = NoH \\ CH^3 \end{array}$$

a été découvert par Schramm en 1883 et a été proposé en 1905 par Tschugaeff pour la recherche qualitative du Nickel. Brunk l'a appliqué au dosage de cet élément en 1907. On l'emploie sous forme de solution alcoolique à 1 p. 100 (solution presque saturée).

Le diméthylglyoxime forme avec le nickel en milieu neutre, faiblement acide ou ammoniacal, un complexe, la nickeldiméthylglyoxime, dont la constitution a été établie et les propriétés étuidées par Tschugaeff. Sa formule est la suivante:

$$2\begin{array}{l} CH^3 \\ C = NoH \\ C = NoH \\ CH^3 \end{array} + Cl^2Ni + 2HN^3 \rightarrow 2\,ClNH^4 + \begin{array}{l} CH^3 \\ C = No \\ C = No \\ CH^3 \end{array} \rangle Ni,\begin{array}{l} CH^3 \\ C = NoH \\ C = NoH \\ CH^3 \end{array}$$

diméthylglyoxime — nickeldiméthylglyoxime

La technique employée pour le dosage du nickel au moyen de la diméthylglyoxime a été ensuite modifiée par Brunck (3), et cette méthode a été ensuite appliquée au dosage du nickel seul, ou en présence de cobalt, de fer, chrome, aluminium, de zinc, et enfin du manganèse.

En 1893, Atack (4) a proposé l'*a*-diphénylglyoxime de formule $C^6H^5—C—C—C^6H^5$, pour remplacer la diméthyl-

NoH NoH

glyoxime. On l'emploie en solution alcoolique à 0,20 gr. pour 100, que l'on additionne de 5 p. 100 d'ammoniaque.

L'*a*-diphénylglyoxime donne avec les sels de Nickel, dans les mêmes conditions d'alcalinité ou d'acidité, que le dérivé diméthyle un complexe jaune-rougeâtre, le nickel - *a* - diphénylglyoxime.

Atack a ensuite montré que la sensibilité de ce réactif est plus considérable que celle de la diméthylglyoxime.

Chapitre II.

LA REACTION A LA FORMALDOXIME. «TRAVAUX DE DENIGES» (5).

En 1899, A. Bach (6) a montré que la formaldoxime, en milieu alcalin, fournissait, avec l'ion cuivrique, une coloration violette intense encore sensible pour une dilution de une partie de sulfate de cuivre cristallisé dans 1.000.000 parties d'eau, ce qui correspond sensiblement à une solution renfermant 0,25 gr. de cuivre par litre.

Cette réaction n'eut pas grand retentissement et est un peu oubliée dans les ouvrages d'analyse. C'est ainsi qu'elle est juste citée, en note, sans aucun développement dans le traité classique de Frésinius (7) et que celui de Koninck (8) n'en fait pas même mention.

Denigès a repris l'étude de cette réaction, et a trouvé qu'elle pouvait être avantageusement appliquée aux métaux du groupe fer, et présentait même un excellent caractère de spécificité pour chacun d'eux, soit par la coloration obtenue, soit par le temps nécessaire à la formation de cette coloration, soit par sa labilité ou sa fixité sous l'influence du temps ou de la chaleur, soit enfin par son degré de résistance à un contact plus ou moins prolongé, à froid, et surtout à chaud, avec un excès de formaldoxime.

La formule donnée par Bach pour la préparation du réactif, consiste à mélanger des quantités équimoléculaire d'aldéhyde formique en solution à 20% et de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Or, comme la teneur en formol réel des solutions commerciales de cet aldéhyde est variable, il est donc nécessaire de titrer exactement ces dernières quand on veut appliquer la technique précédente, et l'on sait que ce titrage n'est pas d'une extrême facilité.

Denigès, ayant constaté que le trioxyméthylène dont la composition est bien définie et que l'on peut aisément se procurer à l'état de pureté, se dissout aisément à chaud dans les solutions de chlorhydrate d'hydroxylamine en se dépolymérisant à l'état de formaldoxime s'est arrêté à la formule suivante:

Chlorhydrate d'hydroxylamine	7 grs.
Trioxyméthylène	3 grs.
Eau distillée	15 cc.

Dans un tube à essai de fort calibre, on met le chlorhydrate d'hydroxylamine, l'eau, puis le trioxyméthylène. On porte lentement le mélange à l'ébullition, que l'on maintiendra en agitant constamment jusqu'à dissolution des deux produits et clarification complète du liquide. On laisse refroidir. Ce réactif est d'une excellente conservation.

Denigès a utilisé ce réactif pour les recherches qualitatives du cuivre, du fer, du nickel, du colbalt et du manganèse.

Il a même mis au point une méthode colorimétrique très pratique et très simple, pour déceler et doser le Nickel (9) dans les sels de Cobalt du commerce à l'aide de la formaldoxime. Cette méthode se prête remarquablement à la recherche des moindres traces de nickel, en présence d'un grand excès de cobalt.

Deuxiéme Partie.

Recherches expérimentales.

Chapitre premier.

ESSAI QUALITATIF DE LA REACTION A LA FORMALDOXIME AVEC DIFFERENTS IONS.

Dans cette première partie de nos recherches, nous avons examiné l'action du réactif à la formaldoxime sur les différents ions métalliques; la réaction s'est montrée très sensible et très nette avec le cuivre, le fer, le nickel, le cobalt et le manganèse, ainsi que l'avait signalé Dénigés.

Elle a été au contraire presque négative avec d'autres ions métalliques, tels que l'argent, le plomb, le chrome, l'aluminium, le magnésium et le zinc; nous n'avons obtenu que des colorations très faibles pratiquement inutilisables et qui ont toutes disparu par chauffage. Avec l'aluminium et le zinc, nous n'avons obtenu même à froid aucune coloration.

Technique opératoire.

Nous avons prélevé 10 cc. de solution saline, nous y avons ajouté une seule goutte de réactif formaldoximique, et aussi-

tôt après mélange, deux gouttes de lessive de soude à 40%, en continuant à agiter.

En opérant ainsi avec des solutions salines de cuivre, de fer III, de nickel, de cobalt et de manganèse renfermant 10 milligrammes par litre, dose qui nous a paru optima pour une première étude préliminaire, nous avons obtenu les résultats suivants:

Avec le cuivre, il s'est développé une coloration violette qui a complètement disparu à froid après 10 à 12 heures. Avec le fer, nous avons obtenu une coloration rose pâle qui, après deux à trois minutes, a viré au violet-rouge, et a atteint ainsi son maximum au bout de 5 heures.

Avec le nickel, il s'est formé une teinte orangée, puis jaune olive intense persistant à froid.

L'ion cobalt a donné une teinte jaune paille, très faible, mais stable.

Avec le manganèse, il s'est développé instantanément, une coloration rouge-orangé intense qui persiste avec le temps.

Nous avons ensuite examiné l'influence de la température, du temps, et de l'excès de réactif sur ces différentes colorations.

a) *Influence de la température et du temps.*

La coloration bleue due au cuivre qui disparaît à froid, après 10 heures, disparaît au bout de trois minutes à 60°, et au bout d'une minute et demi à 100°.

Avec le fer, à 60°, la coloration devient rose de plus en plus foncée, et vire au violet rouge au bout de 4 minutes, et devient faible après 10 minutes; à 100°, cette coloration atteint son maximum d'intensité au bout d'une minute et disparaît complètement en 3 minutes, en faisant place à un faible précipité d'aspect rouilleux, d'hydrate ferrique.

Avec le nickel, la coloration obtenue est stable à 60°, mais après refroidissement, elle devient verte au bout de quelques jours, à 100°, la teinte qui commence à s'affaiblir fortement après 2 minutes, devient orangé très pâle au bout de 5 minutes, et finit par disparaître en 10 minutes.

La teinte obtenue avec l'ion cobalt est stable à 60° et à 100° comme elle l'est à froid.

Avec le manganèse, la teinte est très stable à 60° et à 100° et même après une heure d'ébullition au B. M. bouillant.

b) *Influence de l'excès de réactif.*

Les colorations obtenues avec les divers ions métalliques disparaissent en général par addition d'un excès de réactif de 10 à 15 gouttes, mais la coloration apparaît de nouveau avec la même intensité si on ajoute au mélange deux gouttes de lessive de soude à 40%.

Nous avons rassemblé les résultats de ces recherches préliminaires dans le tableau suivant:

Métaux	Coloration à froid	Coloration à 60°	Coloration à 100°
Cu	Violet, disparait complètement au bout de 12 heures	disparait au bout de 3 minutes	disparait au bout d'une minute $^1/_2$
Fe	rose pâle, devient violet persistant au bout de 3 minutes	devient rose de plus en plus foncée et vire au violet au bout de 4 minutes devient plus faible après 10 minutes	maximum de coloration après 1 minute et disparait après 3 minutes
Ni	Orange, puis jaune olive intense persistant	stable	disparait au bout de 10 minutes
CO	jaune paille très faible mais persistant	stable	stable
Mn	rouge orange persistant	stable	stable
Ag	rien	rien	rien
Pb	»	»	»
Hg	»	»	»
Cr	»	»	»
Al	»	»	»
Mg	»	»	»
Zn	»		»

Chapitre II.

DOSAGE COLORIMETRIQUE DU CUIVRE.

a) *Méthodes connues de dosage du cuivre.*

Les méthodes actuellement employées pour le dosage du cuivre, sont très nombreuses, et on peut les classer en quatre groupes. Procédés volumétriques, gravimétriques, électrolitiques et colorimétriques.

1° *Méthodes volumétriques.*

Ces techniques sont couramment usitées dans les laboratoires industriels. Elles peuvent donner des résultats aussi exacts que l'électrolyse pourvu que l'on ait à faire à des produits purs, ou que l'on ait écarté par une séparation préalable tous les éléments étrangers.

Méthodes de Pelouze (10). *Emploi de sulfure de sodium.*

Ce procédé qui a été l'un des plus anciennement décrit, est encore aujourd'hui très employé avec quelques modifications qui y ont été introduites notamment par Mohr. Il consiste à précipiter le cuivre en solution ammoniacale bleue, par une solution titrée de sulfure de sodium à une température, qui doit toujours rester constante (environ 40°).

Emploi de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de soude (11).

$$2\,SO^4Cu + 4\,KI \longrightarrow Cu^2I^2 + 2\,SO^4K^2 + 2I$$

Cette réaction a été utilisée par de Haen (12) pour le dosage de petites quantités de cuivre en déterminant l'iode mis en liberté avec une solution titrée d'hyposulfite de sodium. La dissolution doit être sulfurique, et ne doit pas contenir des substances capables de décomposer l'iodure de potassium. Cette méthode a été perfectionnée par Low (13) et s'est répandue dans les laboratoires d'usines. Elle donne de bons résultats, mais toujours pour de faibles quantités de cuivre, ne dépassant pas 0,050 gr.

Emploi de Sulfocyanure d'ammonium et de l'Azotate d'Argent (14).

Il faut opérer en solution de sulfate exempte d'acide chlorhydrique et de chlorure.

Emploi du Cyanure de potassium (15).

Cette méthode a été modifiée par Denigès (16); cet auteur a montré que la réaction devient beaucoup plus régulière lorsqu'elle se passe en solution ammoniacale bouillante.

Emploi du protochlorure d'Etain (17).

Cette méthode demande d'opérer en dissolution chlorhydrique très acide. Rupeau (18) a fait connaître un intéressant procédé de dosage volumétrique du cuivre qui a l'avantage de pouvoir être employé en présence de métaux comme

l'argent, le plomb, le zinc, le fer, que gênent en général les autres méthodes.

Le principe de ce procédé repose sur la précipitation du cuivre en milieu ammoniacal, par l'acide picrique et sur la coloration jaune qui prend la solution lorsque la réaction est achevée.

2° *Méthodes Gravimétriques.*

Le dosage pondéral du cuivre se fait sous trois formes principales de métal, d'oxyde cuivrique et de sulfure cuivreux.

Le dosage à l'état de cuivre métallique se fait aujourd'hui de préférence par l'électrolyse, non seulement dans les usines, mais aussi dans beaucoup de laboratoires d'essais.

Dans les laboratoires, la méthode de dosage gravimétrique la plus usitée est la précipitation à l'état de sulfure cuivreux (19).

3° *Méthodes électrolytiques* (20).

L'électrolyse permet de bonnes déterminations de la teneur en cuivre dans les minérais, surtout s'ils sont exempts d'arsenic, d'antimoine, de bismuth, etc... Le cuivre est précipité électrolytiquement de ces dissolutions sulfuriques, azotique, acétique, ammoniacale etc... on doit seulement éviter la présence des chlorures. C'est un des dosages physico-chimiques les plus faciles et les plus usités.

4° *Méthodes colorimétriques de dosage du cuivre.*

La colorimétrie est la comparaison de l'intensité de la coloration d'une solution obtenue par action d'un réactif

déterminé par la substance à doser avec celle obtenue dans les mêmes conditions avec une solution titrée de la même substance; elle repose sur la loi de Beer.

L'intensité de coloration d'une solution colorée est proportionnelle à sa concentration.

Son application à l'analyse chimique conduit à une méthode de dosage extrêmement sensible dont le principe est le suivant:

Lorsque deux solutions d'une même substance colorée dans un même dissolvant, examinées par transmission à une même lumière incidente ont même intensité de coloration, c'est-à-dire égalité de teinte, les épaisseurs e_1, et e_2 traversées par la lumière sont inversement proportionnelles aux quantités q_1 et q_2 de substances dissoutes dans l'unité de volume du dissolvant $\frac{q_1}{q_2} = \frac{e^2}{e^1}$

Il est donc facile de déterminer la concentration d'une solution quelconque, connaissant la concentration de la solution témoin et l'épaisseur des deux solutions, d'après la formule suivante:

$$\frac{C_1}{C_x} \quad \frac{h^2}{h_1} \quad \text{d'ou} \quad C_x = \frac{C_1 \times h_1}{h_2}$$

C_1 désigne la concentration de la solution témoin, C_x la concentration inconnue de la solution à doser, h_2 et h_1 la hauteur de couches des deux solutions.

En Chimie organique, il intervient des phénomènes d'hydrolyse, la formation d'ions complexes colorés qui varient

avec la température et la solution. Pour éviter ces inconvénients, et par suite augmenter la précision de la technique colorimétrique, il est donc nécessaire d'opérer dans les conditions suivantes:

1° La température des solutions à comparer doit être maintenue de part et d'autre à peu près égale;

2° de comparer des solutions de composition et de titre aussi voisin que possible;

3° de rapprocher autant que possible les colorations à comparer, de façon à mieux pouvoir apprécier leur égalité;

4° il faut filtrer les solutions troubles, y compris la solution témoin, même si elle est claire, de façon à obtenir des deux côtés une parfaite égalité des conditions;

5° l'œil étant plus sensible aux teintes bleues violettes, vertes qu'au jaune, ou au rouge, choisir de préférence des réactions aboutissant à des colorations bleues ou violettes, ou opérer en lumière convenablement colorée.

Les méthodes colorimétriques employées pour le dosage du cuivre sont très peu nombreuses; elles se ramènent à deux types:

1° Le premier (21) groupe de procédés est basé sur ce fait que les sels cuivriques forment en présence d'un excès d'ammoniaque des solutions limpides et stables, présentant une belle coloration bleue foncée.

2° Le deuxième groupe des méthodes (22) repose sur la réaction suivante:

Les sels cuivriques en solution faiblement acide donnent avec le ferrocyanure de potassium, une coloration rouge brun très intense.

b) *Titrage des solutions de Sulfate de Cuivre pur.*

Nos essais préliminaires qualitatifs nous ayant montré que le cuivre donnait une belle coloration violette avec le réactif formal-doximique, nous nous sommes proposé d'utiliser cette réaction pour le dosage du cuivre.

Nous avons employé dans tous nos essais un colorimètre de Dubosq modifié par Yvon, représenté par les figures ci-contre. Il comprend deux vases cylindriques. B et B' à fond transparent destinés à recevoir les deux solutions à comparer, deux plongeurs cylindriques D et D' en verre plein, à faces planes permettant, en faisant varier leur position relative avec le fond des cuves B et B', d'augmenter ou de diminuer à volonté les épaisseurs de liquides traversées par les rayons lumineux réfléchis sur le miroir A.

Les deux faisceaux de rayons lumineux sortant des cylindres, sont reçus dans deux prismes à réflexion totale K et K' qui les renvoient dans une lunette dont ils éclairent chacun la moitié du champ. La distance qui sépare la base de chaque plongeur du fond de la cuve correspondante peut être mesurée avec exactitude au moyen d'une graduation en millimètres devant laquelle se déplace un index relié au plongeur et muni d'un vernier au dixième.

Colorimètre Laurent

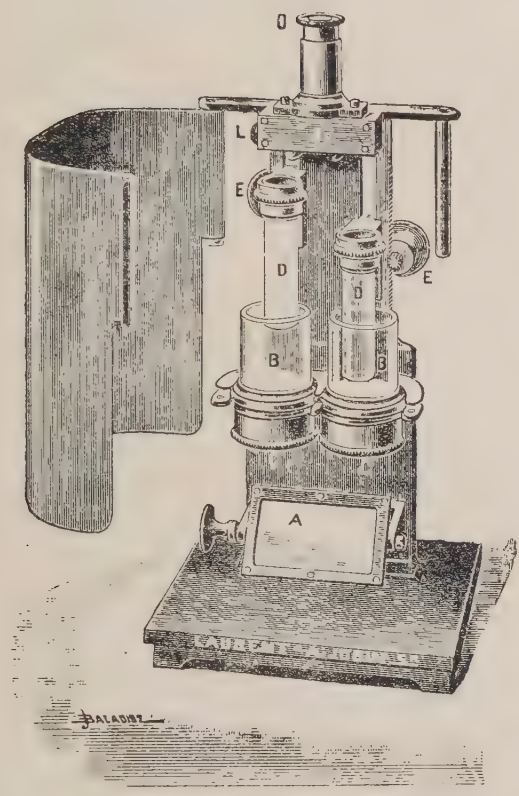
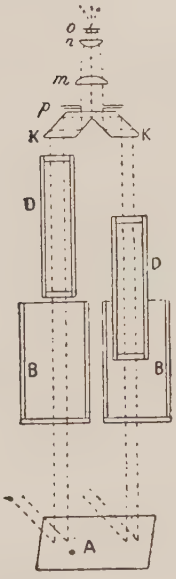


Schéma du
Colorimètre Laurent



Il est d'une importance capitale, pour l'exactitude des déterminations d'arriver à une égalité absolue d'aclairage des deux plages de la lunette.

Technique opératoire.

Nous avons pris comme sel type le sulfate de cuivre pur SO^4 Cu, 5 H^2O et nous en avons fait des solutions de différentes concentrations allant de 10 milligrammes par litre jusqu'à 50.

Dans chacun de nos essais, nous avons prélevé et versé dans un tube à essai 10 cc exactement mesurés à la pipette de la solution saline, et y avons ajouté une goutte de réactif formaldoximique, puis après agitation, deux gouttes de soude à 40%. Nous avons opéré de même avec les solutions étalons suivant le type de comparaison. Au bout de cinq minutes, nous avons placé les deux solutions à comparer dans les deux godets du colorimètre, et nous avons immergé le plongeur de gauche jusqu'à une certaine hauteur (en général 10 mm.), puis nous avons déplacé le plongeur de droite jusqu'à ce que dans la lunette nous apercevions les deux demi-plages également colorées.

Les résultats auxquels nous sommes parvenus ont été réunis dans le tableau suivant:

Titre des solutions employées en SO4 Cu - 5 H² 0	Titre des solutions employées en cuivre pur	Epaisseurs lues au Colorimètre en millimètre	Titre trouvé évalué en Cuivre pur
1) 0 gr 010°/₀₀	0 gr 002547°/₀₀	h' = 18	0 gr 00254°/₀₀
0 gr 012°/₀₀	0 gr 003056°/₀₀	h = 15	0 gr 00305°/₀₀
2) 0 gr 016°/₀₀	0 gr 004075°/₀₀	h = 10	0 gr 00407°/₀₀
0 gr 014°/₀₀	0 gr 003565°/₀₀	h' = 12,3	0 gr 00356°/₀₀
3) 0 gr 018°/₀₀	0 gr 004584°/₀₀	h = 10	0 gr 00458°/₀₀
0 gr 016°/₀₀	0 gr 004075°/₀₀	h' = 12	0 gr 00407°/₀₀
4) 0 gr 020°/₀₀	0 gr 005094°/₀₀	h = 10	0 gr 00509°/₀₀
0 gr 018°/₀₀	0 gr 004584°/₀₀	h' = 12	0 gr 00458°/₀₀
5) 0 gr 010°/₀₀	0 gr 002547°/₀₀	h = 20	0 gr 00254°/₀₀
0 gr 020°/₀₀	0 gr 005094°/₀₀	h' = 10	0 gr 00509°/₀₀
6) 0 gr 020°/₀₀	0 gr 005094°/₀₀	h = 20	0 gr 00509°/₀₀
0 gr 030°/₀₀	0 gr 007641°/₀₀	h' = 13,3	0 gr 00764°/₀₀
7) 0 gr 030°/₀₀	0 gr 007641°/₀₀	h = 20	0 gr 00764°/₀₀
0 gr 040°/₀₀	0 gr 010188°/₀₀	h' = 15	0 gr 01018°/₀₀
8) 0 gr 040°/₀₀	0 gr 010188°/₀₀	h = 25	0 gr 01018°/₀₀
0 gr 050°/₀₀	0 gr 012735°/₀₀	h' = 20	0 gr 01273°/₀₀

Nous avons ainsi trouvé que la réaction à la formaldoxime s'applique très bien à un dosage de précision, mais à la condition que la concentration en cuivre de la solution sur laquelle on opère ne soit pas inférieure à 2,5 milligrammes par litre; ni supérieure à 12,7 milligrammes par litre. Au delà de cette limite, la coloration devient de plus en plus foncée, et le dosage devient ainsi de plus en plus difficile, en perdant son exactitude.

Influence de l'excès de Réactif.

En ajoutant peu à peu un excès de réactif, nous avons constaté que la coloration bleu violacée disparaît complètement par addition de 10 à 15 gouttes; on peut alors la faire reparaître avec la même intensité par addition de deux gouttes de soude à 40% ; mais sa teinte s'est modifiée elle est devenue d'un beau bleu ciel, tandis qu'elle était bleu-violacée avant l'addition de l'excès de réactif et de soude. En utilisant pour le dosage ces solutions bleu claires qui contiennent un excès de réactif et de soude, nous avons obtenu les mêmes résultats qu'avec les colorations normales.

Les deux types de solution peuvent donc servir pour le dosage du Cuivre, mais il est indispensable que les liquides comparés aient été préparés de la même façon, c'est-à-dire que l'on ait mis dans la solution à doser et dans l'étalon exactement la même quantité de réactif et de soude.

c) *Titrage des solutions de divers sels de Cuivre, influence de l'anion accompagnant l'ion Cu.*

Nous avons examiné l'influence de l'anion accompagnant

le cuivre dans la molécule de sel à titrer. Pour cela, nous avons fait des solutions de chlorure cuivrique, de nitrate, d'acétate de cuivre de concentrations différentes, la coloration obtenue avec le chlorure cuivrique était la même que celle obtenue avec le sulfate cuivrique. En titrant ces solutions, avec un étalon de même nature, nous avons obtenu les mêmes résultats qu'avec le sulfate de cuivre.

Donc l'ion accompagnant le cuivre n'a aucune influence ni sur la coloration obtenue, ni sur le résultat du dosage.

d) *Dosage des sels de cuivre en présence d'autres ions métalliques.*

Le dosage du cuivre en présence d'autres ions métalliques est un problème important au point de vue industriel. En effet, le Cuivre est associé à d'autres métaux dans des nombreuses alliages, et il est intéressant de pouvoir l'y titrer, directement sans avoir besoin d'effectuer une séparation préalable comme dans les méthodes habituelles.

1° *Dosage du cuivre en présence d'Argent.*

La solution de nitrate d'argent doit être très diluée, sinon, on aura un précipité blanc en présence du réactif et un précipité noir en présence du réactif et de la soude. Nous avons constaté également que la coloration bleue due au cuivre disparaît à froid beaucoup plus rapidement en présence de l'argent qu'en l'absence de cet ion. Dans chaque essai, nous avons mis une goutte de réactif et deux gouttes de soude à 40%. Nous avons réuni les résultats obtenus dans les tableaux suivants:

Solution étalon	Solution à doser
10cc SO^4Cu 0,020 $^0/_{00}$	10cc SO^4Cu 0,020 $^0/_{00}$
5 » H^2O dist.	5 » NO^3Ag 0,010 $^0/_{00}$
h = 20 m/m	h' = 20 m/m

2° *Dosage du cuivre en présence d'aluminium.*

Solution étalon	Solution à doser
10cc SO^4 Cu 0,020 $^0/_{00}$	10cc SO^4 Cu 0,020 $^0/_{00}$
5 » H^2O dist.	5 » Sulfate d'aluminium 0,010 $^0/_{00}$
h = 20 m/m	h' = 20 m/m

Au lieu de mettre dans la solution à doser 5cc de sulfate d'aluminium à 0,010 $^0/_{00}$, nous avons mis simplement un cristal, et les résultats obtenus ont été les mêmes.

3° *Dosage du cuivre en présence de plomb.*

Solution étalon	Solution à doser
10cc SO^4Cu à 0,020 $^0/_{00}$	10cc SO^4Cu 0,020 $^0/_{00}$
5 » H^2O dist.	5 » acétate de plomb 0,010 $^0/_{00}$
h = 20 m/m	h' = 20 m/m

4° *Dosage du cuivre en présence du zinc.*

Solution étalon	Solution à doser
10cc SO^4Cu à 0,020 °/₀₀	10cc SO^4Cu à 0,020 °/₀₀
5cc H^2O dist.	5cc SO^4Zn à 0,010 °/₀₀
h = 20 m/m	h' = 20 m/m

5° *Dosage du cuivre en présence d'étain.*

Solution étalon	Solution à doser
10cc SO^4Cu à 0,020 °/₀₀	10cc SO^4Cu à 0,020 °/₀₀
10 gouttes de H^2O dist	10 gouttes de chlorure stanneux
h = 20 m/m	h' = 20 m/m

D'après les résultats ci-dessus, on voit que la présence de petites quantités d'argent ne gêne pas le titrage du cuivre au moyen de la formaldoxime. De même, ce dosage peut s'effectuer normalement en présence d'aluminium, plomb, zinc et étain sans qu'il soit besoin de les éliminer au préalable.

e) *Comparaison du titrage du cuivre avec le réactif formaldoximique, avec le dosage colorimétrique à l'aide de ferrocyanure de potasse.*

Le ferrocyanure est un des réactifs les plus sensibles pour la recherche qualitative du cuivre et pour son dosage colorimétrique.

Le principe de la méthode repose sur la coloration rouge-brun intense que donnent quelques gouttes de ferrocyanure de potasse en présence d'une solution cuivrique légèrement acide.

Nous avons essayé de doser à l'aide du ferrocyanure les mêmes solutions de sulfate de cuivre que nous avons titrées avec notre réactif formaldoximique.

Nous n'avons obtenu aucune coloration rouge-brun avec des solutions d'une semblable dilution, et pour obtenir une teinte appréciable, il nous a fallu opérer avec des solutions beaucoup plus concentrées. Tandis que la méthode à la formaldoxime ne peut être employée, ainsi que nous l'avons vu, que pour le titrage des solutions renfermant des faibles quantités de cuivre, celle au ferrocyanure s'applique au contraire au dosage des solutions d'une concentration beaucoup plus élevée. Les deux procédés se complètent donc, n'étant pas susceptibles de se substituer l'un à l'autre.

Chapitre III.

DOSAGE COLORIMETRIQUE DU MANGANESE.

a) *Méthodes connues de dosage du Manganèse.*

Nous avons rassemblé dans ce chapitre les méthodes de dosage du manganèse les plus usitées aujourd'hui, et nous les avons divisées, comme dans le cuivre, en trois groupes:

Méthodes volumétriques, gravimétriques et colorimétriques:

A) *Méthodes volumétriques*

Les divers procédés volumétriques de dosage du manganèse, sont fondés sur la transformation de l'un de ses oxydes en un autre également bien défini, et on fait le titrage en ramenant le manganèse à l'état de sel manganeux.

Dosage au moyen du permanganate de potassium.

Ce procédé est basé sur la précipitation des sels de protoxyde de manganèse par le permanganate de potasse, avec formation du bioxyde de manganèse.

Il a été proposé d'abord par Ant. Guyard (23), et repris plus tard par Morawski et Stingl (24); Volhard (25) y a plus récemment apporté plusieurs modifications de détail, qui permettent d'obtenir des résultats précis, même avec des

quantités notables de manganèse, mais à la condition de prendre très exactement toutes les précautions nécessaires et de se conformer rigoureusement à la technique opératoire indiquée par les auteurs.

Ls autres méthodes volumétriques donnent des résultats peu exacts et ne sont pas d'un emploi courant.

Majdel (26) a décrit récemment une méthode volumétrique rapide pour le dosage du manganèse dans les minerais et les alliages. Son principe repose sur l'oxydation d'un échantillon du minerai bien broyé par du peroxyde de sodium. Le produit principal de l'oxydation est MnO^2. — On ajoute pour le dissoudre, une quantité mesurée d'acide oxalique N/10, dont l'excès est titré avec une liqueur de permanganate de potasse. On ajoute un grand excès de peroxyde de sodium pour éviter la formation des oxydes supérieurs de manganèse.

B) *Méthodes gravimétriques.*

1° *Précipitations à l'état de sulfure de Manganèse.*

Le précipité obtenu de sulfure de manganèse est ensuite calciné, et transformé en oxyde salin Mn^3O^4 que l'on pèse.

2° *Précipitation du manganèse à l'état d'hydrate salin.*

Cette méthode indiquée par A. Carnot (28) offre les deux avantages de la rapidité et de l'exactitude.

3° *Précipitation du manganèse par l'électrolyse* (29).

Après de nombreuses modifications, la technique électrolytique est devenue simple et précise pour le dosage gravimétrique du manganèse.

4° *Nouvelle méthode rapide de dosage du manganèse par* G. Spacu *et* J. Dick (30).

Elle consiste à additionner une solution d'un sel de manganèse à froid ou à chaud, de sulfocyanate alcalin et de pyridine en excès, on obtient quantitativement un précipité de $(SCN)^2$ [Mn Py^4] très stable que l'on recueille et pèse.

c) *Méthodes colorimétriques.*

Pour la détermination de faibles teneurs en manganèse, notamment dans les produits industriels (aciers — spiegels etc...) on donne généralement la préférence aux procédés colorimétriques; aussi existe-t-il plusieurs techniques, dont nous ne citons que les plus importantes.

1° *Méthode au peroxyde de Plomb* (31).

Cette méthode s'emploie principalement pour le dosage du manganèse dans les aciers; elle ne donne des résultats exacts que si le titre du manganèse n'est pas supérieur à 1,5% ; la méthode est basée sur l'oxydation du manganèse à l'état d'ion permanganique. On ramène la solution à un certain volume, et on compare sa coloration à celle d'une solution étalon de permanganate de concentration connue.

2° *Méthode de l'usine de Pittsburg* (*Pensylvanie*) (32).

Elle est fondée sur la réaction colorée caractéristique du bioxyde de plomb ajouté à une solution azotique de manganèse avec formation d'acide permanganique, réaction signalée par H. Rose au point de vue qualitatif et utilisée pour les évaluations quantitatives par Leclerc, Boussingault et d'autres chimistes.

3° R. Harry (33), décrit également une nouvelle méthode de dosage colorimétrique du manganèse qui utilise la coloration bleue intense qui donne une solution alcoolique de tétraméthyl-diamino-diphényl-méthane avec une solution acétique d'hydrate de manganèse. Cette coloration est assez stable, mais pâlit un peu à la longue.

b) *Titrage des solutions de chlorure de Manganèse pur avec le réactif Formaldoximique.*

La coloration que nous avons obtenue avec le manganèse à l'aide du réactif formaldoximique étant très stable, nous nous sommes proposé de l'utiliser comme dans le cas du cuivre, pour le dosage de l'ion Manganeux—. Nous avons dans ce but conformément aux résultats de nos essais préliminaires opéré à froid, ou à 60° et en présence d'un excès de réactif.

1° *Technique opératoire à froid.*

Nous avons choisi comme sel type, le chlorure de manganèse pur, et en avons fait des solutions de différentes concentrations, allant de 0 gr. 0005 jusqu'à 0 gr. 080 de chlorure de manganèse pur par litre. Dans chaque essai, nous avons prélevé à la pipette et versé dans un tube à essai 10 cc exactement mesurés de la solution à doser, et y avons ajouté une goutte de réactif formaldoximique, puis, après agitation deux gouttes de soude à 40%. Nous avons opéré de même avec la solution étalon servant de comparaison. Les deux solutions ont été placés ensuite dans les deux godets du colorimètre, et nous avons employé la même technique que dans le cas du cuivre.

Les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau suivant:

	Titre des solutions employées en $MnCl^2$ pur par litre	Titre des solutions employées en Mn pur par litre	Epaisseurs lues au colorimètre en millimètre	Titres trouvé évalué en Mn pur par litre
1)	0 gr 003	0 gr 0013095	h = 10	0 gr 0013
	0 gr 002	0 gr 000873	h' = 15	0 gr 0008
2)	0 gr 003	0 gr 0013095	h = 15	0 gr 0013
	0 gr 005	0 gr 0021825	h' = 9	0 gr 0022
3)	0 gr 010	0 gr 004365	h = 10	0 gr 0044
	0 gr 005	0 gr 0021825	h' = 20	0 gr 0022
4)	0 gr 010	0 gr 004365	h = 10	0 gr 0044
	0 gr 020	0 gr 00873	h' = 5	0 gr 0087
5)	0 gr 030	0 gr 013095	h = 10	0 gr 013
	0 gr 020	0 gr 00873	h' = 15	0 gr 008
6)	0 gr 030	0 gr 013095	h = 20	0 gr 013
	0 gr 040	0 gr 01646	h' = 15	0 gr 016
7)	0 gr 040	0 gr 01646	h = 15	0 gr 016
	0 gr 050	0 gr 021825	h' = 12	0 gr 022
8)	0 gr 060	0 gr 02599	h = 10	0 gr 026
	0 gr 050	0 gr 021825	h' = 12	0 gr 022
9)	0 gr 060	0 gr 02599	h = 14	0 gr 026
	0 gr 070	0 gr 03055	h' = 12	0 gr 030
10)	0 gr 080	0 gr 03492	h = 14	0 gr 035
	0 gr 070	0 gr 03055	h' = 16	0 gr 030

Notre méthode s'applique donc très bien au titrage de l'ion manganeux, mais pour obtenir des bons résultats nous avons constaté que la concentration de la solution à doser, comme de l'étalon doit être comprise entre 0 gr. 002 de MnC12 par litre pour les solutions les plus diluées, et de 0 gr. 080 pour les solutions les plus concentrées.

2° *Influence de la température* (60°).

Nous avons constaté précédemment que la chaleur n'a aucune influence sur la coloration obtenue avec les sels du manganèse; et nous avons pu répéter les mêmes titrages avec les mêmes solutions de chlorure de manganèse mais chauffées préalablement au B. M. à 60°. Les résultats obtenus ont été les mêmes qu'en opérant à froid.

3° *Influence d'un excès de réactif.*

L'addition d'un excès de réactif formaldoximique (10 gouttes environ) fait disparaître la coloration due au manganèse et la solution devient limpide; mais si on ajoute deux gouttes de soude à 10% elle reparaît avec la même intensité, et si on utilise pour le dosage de l'ion manganèse, cette nouvelle coloration c'est-à-dire si on opère en présence d'un excès de réactif et de soude, on obtient les mêmes résultats que par la technique ordinaire.

C) *Dosage des solutions de permanganate de potasse.*

Au cours de nos recherches, nous avons constaté que si l'on ajoute quelques gouttes de réactif formaldoximique à une solution de permanganate de potasse, la coloration violette disparaît et la solution en présence devient ainsi incolore;

MnO^4K étant réduit par l'aldéhyde formique à l'état de sel manganeux; si on ajoute alors deux gouttes de soude à 40%, il apparaît immédiatement une coloration rouge orange identique à celle que l'on obtient avec le chlorure de manganèse pur.

Nous avons ainsi pu titrer une solution de permanganate en prenant comme solution étalon, non une solution de permanganate, mais une solution de chlorure de manganèse pur.

Mode opératoire. — Nous avons préparé une solution étalon renfermant 10 milligrammes de chlorure de manganèse pur par litre, ce qui correspond à 4,365 milligrammes de manganèse. Nous avons préparé d'autre part une solution de permanganate renfermant 10 milligrammes par litre, c'est-à-dire 3,475 milligrammes de manganèse pur.

Dans un tube à essai, nous avons mélangé 10 cc de la solution étalon une goutte de réactif, et deux gouttes de soude à 40%. Dans un second tube nous avons mis 10 cc de la solution de permanganate à doser, et une quantité de réactif suffisante pour faire disparaître la coloration violette (ici, il a suffi de mettre une goutte) puis, deux gouttes de soude à 40%. Nous avons comparé directement les deux solutions. Les hauteurs en millimètre lues sur le colorimètre ont été les suivantes:

Solution étalon	Solution à doser
h = 10	h' = 12,5

En appliquant la loi de Beer au calcul de la concentration de la solution à doser, nous avons trouvé

$$\frac{h}{h'} = \frac{c^1}{c} \quad \text{ou} \quad \frac{10}{12,5} = \frac{x}{4,365}$$

d'où $x = \frac{4,365 \times 10}{12.5} = 3,4$ milligrammes de Mn pur

On peut donc doser le manganèse au moyen du réactif formaldoximique quelle que soit la forme sous laquelle il se trouve.

D) *Dosage des sels de Manganèse en présence d'autres ions.*

Dans la pratique, le manganèse est souvent associé à d'autres métaux, sous forme de nombreux alliages tels que le ferromanganèse et le cupro-manganèse, et son titrage en présence de ces ions étrangers représente un problème intéressant, surtout au point de vue industriel. — Nous avons recherché si notre méthode pouvait s'appliquer dans ce cas et éviter la séparation, toujours longue et pénible, des éléments étrangers.

Dosage du Manganèse en présence du Cuivre.
Technique opératoire.

Dans un tube à essai, nous avons placé 10 cc d'une solution étalon de chlorure de manganèse pur de concentration connue, une goutte de réactif, et deux gouttes de soude à 40%. Dans un autre tube à essai, nous avons mélangé des quantités variables de solution de sulfate de cuivre, 10 cc d'une solution de chlorure de manganèse de même concentration que la solution étalon, puis une goutte de réactif et deux gouttes de soude à 40%.

Nous avons chauffé les deux tubes au B. M. jusqu'à disparition de la coloration bleue violette due au cuivre, et après refroidissement, nous avons comparé les deux solutions au colorimètre.

Les résultats auxquels nous sommes parvenu ont été réunis dans le tableau suivant:

Solution étalon	Solution à doser
1) 10cc $MnCl^2$ à 0,010 °/oo 5cc H^2O dist. h = 10 m/m	10cc $MnCl^2$ à 0,010 °/oo 5cc SO^4Cu 0,010 °/oo h' = 10 m/m
2) 10cc $MnCl^2$ à 0,010 °/oo 5cc H^2O dist. h = 10 m/m	10cc $MnCl^2$ à 0,010 °/oo 5cc SO^5Cu 0,050 °/oo h' = 10 m/m

Ces résultats nous montrent que la coloration due au cuivre a complètement disparu par chauffage et ne gêne pas le dosage du manganèse, qui peut, en présence du cuivre, se faire normalement sans aucun inconvénient, et par suite sans qu'il soit besoin d'éliminer au préalable le cuivre.

Dosage du Manganèse en présence du Fer.

Le fer donne une coloration avec le réactif formaldoximique, mais elle disparaît à chaud ainsi que nous l'avons signalé dans la première partie de notre travail.

La technique opératoire à employer est identique à celle indiquée pour le dosage du manganèse en présence du cuivre.

Les résultats obtenus ont été groupés dans le tableau suivant:

Solution étalon	Solution à doser
1) 10cc $MnCl^2$ à 0,010 °/₀₀ 5cc H^2O dist. h = 10 m/m	10cc $MnCl^2$ à 0,010 °/₀₀ 5cc $FeCl^3$ à 0,010 °/₀₀ h' = 10 m/m
2) 5cc $MnCl^2$ à 0,010 °/₀₀ 10cc H^2O dist. h = 10 m/m	5cc $MnCl^2$ à 0,010 °/₀₀ 10cc $FeCl^3$ à 0,010 °/₀₀ h' = 10 m/m

Dosage du Manganèse en présence du Cuivre et du fer mélangés.

Solution étalon	Solution à doser
5cc $MnCl^2$ à 0,010 °/₀₀ 10cc H^2O dist. h = 10 m/m	5cc $MnCl^2$ à 0,010 °/₀₀ 5cc So^4Cu à 0,010 °/₀₀ 5cc $FeCl^3$ à 0,010 °/₀₀ h' = 10 m/m

Le fer, aussi bien que le cuivre, seuls ou associés, ne gênent donc pas le dosage du manganèse par le réactif formaldoximique.

Dosage du manganèse en présence de divers autres métaux.

Nous avons également pu doser par notre méthode le manganèse en présence du chrome, de l'aluminium du nickel, de l'argent, du plomb, du mercure, du magnésium et du zinc, en employant la même technique que précédemment.

Nous avons constaté que le dosage du manganèse en présence de ces métaux peut s'effectuer normalement comme s'ils n'existaient pas.

e) *Comparaison de la méthode de titrage du manganèse par le réactif formaldoximique avec la méthode à l'état de permanganate, après oxydation par le bioxyde de plomb et l'acide azotique.*

Les méthodes colorimétriques préconisées pour le dosage du manganèse s'appliquent toutes à des substances solides — aciers ou alliages — et non à des solutions de sels de manganèse qui devraient être au préalable évaporées à sec en présence de l'eau, les dilutions de l'acide azotique qui en résulte ne permet plus une oxydation complète.

Au contraire, notre méthode s'applique très facilement, non seulement au dosage de ce métal dans les solutions salines, mais aussi dans les aciers et les alliages, qu'il suffit de dissoudre, ainsi que nous le montrerons dans la troisième partie de notre travail.

TROISIÈME PARTIE.

Applications pratiques de la méthode formaldoximique.

Sur les conseils de notre Maître, nous nous sommes proposé d'essayer d'appliquer notre méthode

1° au dosage du cuivre dans le Cu fin et ses alliages;

2° au dosage du manganèse dans les alliages;

3° au dosage du manganèse dans quelques milieux organiques.

Chapitre premier.

DOSAGE DU CUIVRE DANS LES ALLIAGES.

Titrage du Cuivre fin.

Nous avons opéré sur un échantillon étalon de cuivre électrolytique; après avoir limé une partie, nous avons pesé exactement 50 milligrammes de la limaille obtenue dans un bécher, et y avons ajouté 1 cc d'acide azotique dilué à parties égales.

Après dissolution, l'acide a été évaporé et remplacé de temps en temps par un peu d'eau distillée. Après refroidissement, la solution a été versée dans un matras jaugé d'un litre, et complétée à ce volume avec de l'eau distillée.

Nous n'avons pas pu titrer directement cette solution, car elle était encore trop concentrée en cuivre, et la coloration obtenue avec la formaldoximinе était presque noire.

Nous avons donc dû la diluer préalablement au 1/4, dans un tube à essai, nous avons mélangé 10 cc de cette nouvelle solution, une goutte réactif formaldoximique, et deux gouttes de soude à 40 %. La coloration bleue due au cuivre s'est développée peu à peu pour atteindre son maximum au bout de trois minutes. D'autre part, nous avons préparé dans plusieurs tubes à essais des colorations étalons en mélangeant 10 cc de solutions titrées de sulfate de cuivre à 5 H^2O, de concentrations variant de 0 gr. 010 jusqu'à 0 gr. 050 par litre, avec 1 goutte de réactif et 2 gouttes de soude à 40 %. En comparant à l'œil le tube contenant la dissolution de cuivre avec ceux renfermant les solutions étalons, nous avons constaté que la coloration donnée par la solution qui contient 0 gr. 050 de sulfate de cuivre par litre est la plus voisine de celle obtenue avec la solution à doser.

La solution étalon qui convenait pour le titrage était donc celle de concentration 0 gr. 050 de sulfate de cuivre à 5 H^2O par litre ce qui correspond à 12 mgr. 735 Cu par litre.

Nous avons effectué la comparaison au colorimètre et nous avons obtenu l'égalité de teinte des deux plages pour les hauteurs suivantes évaluées en millimètres:

Solution étalon	Solution à doser
h = 10	h' = 10,24

Calcul du pourcentage de cuivre.

Notre solution étalon renfermait 50 milligrammes par litre de sulfate de cuivre à 5 H^2O, ce qui correspond à 12,735 milligrammes de cuivre pur par litre.

$$\text{d'ou } \frac{h}{h'} = \frac{c'}{c} \quad \text{ou} \quad \frac{10}{10,24} = \frac{x}{12,735}$$

$$x = \frac{12,735 \times 10}{10,24} = 12,43652 \text{ mgr de Cu pur dans 0gr.1025}$$

0 gr. 0125 de cuivre électrolytique contiennent 0 gr. 0124365 de Cu pur, ce qui correspond à 0 gr. $0124365 \times 1000 \times 8 = 99,492\%$ Cu pur.

Le cuivre électrolytique contient en général 99,5% de Cu pur.

2° *Dosage du cuivre dans le bronze.*

Mode opératoire. — Nous avons limé une partie de l'échantillon de bronze à analyser, et nous avons pesé très exactement 50 milligrammes de limaille dans un becher, puis nous y avons ajouté 1 cc. d'acide azotique dilué à 50%. Au bout de quelques minutes, quant tout le bronze a été dissous, nous avons chauffé la solution bleue obtenue à feu doux pour chasser l'excès d'acide, en ajoutant de temps en temps une petite quantité d'eau distillée. — Nous avons ensuite complété son volume à un litre dans un ballon jaugé avec de l'eau distillée.

Comme dans le cas du cuivre fin, nous n'avons pas pu opérer directement sur cette solution qui était trop concentrée et trop colorée. Nous avons été obligé de diluer au

1/4 pour que la teinte obtenue permette le titrage colorimétrique du cuivre.

Nous avons prélevé 10 cc. de cette dilution, et y avons ajouté une goutte de réactif, puis deux gouttes de soude à 40%. D'autre part, nous avons préparé dans divers tubes à essais des mélanges de réactifs à la formaldoxime avec des solutions titrées de sulfate de cuivre à 5 H^2O de concentration croissante. Nous avons cherché parmi les solutions étalons celles donnant avec le réactif la coloration s'approchant le plus de celle donnée par le produit de l'attaque de notre bronze. Nous avons ainsi constaté que nous devions employer comme étalon de comparaison une solution de SO^4Cu, 5 H^2O renfermant par litre 0 gr. 040 de ce sel, ce qui correspond à 10 milligrammes 188 de Cu pur. Nous avons réalisé l'égalité de teinte des deux plages du colorimètre pour les hauteurs suivantes lues en millimètre:

Solution étalon	Solution de Bronze à 0 gr 0125 °/oo
h 10	h' = 9,5

Ce chiffre est la moyenne de certaines déterminations.

Calcul du pourcentage de Cuivre pur contenu dans le Bronze.

La solution étalon renfermait 10 milligrammes 188 de Cuivre par litre. La loi de Beer nous donne donc pour la solution de notre Bronze:

$$\frac{h}{h'} = \frac{c'}{c} \quad \text{ou} \quad \frac{10}{9,5} = \frac{x}{10,188}$$

d'où x=10,7242 milligrammes de Cuivre pur.

Donc 0 gr. 0125 d'alliage contiennent 0 gr. 010724 de Cuivre pur ce qui correspond à 0gr.010724×8×1000=85,792% de Cuivre pur.

Le titre du bronze que nous avons dosé se rapproche de 86% du Cu pur.

Dosage du Cuivre dans le Laiton.
Technique opératoire.

Nous avons coupé de petits morceaux d'un fil de laiton, et nous en avons pesé exactement 50 milligrammes dans un bécher, puis nous avons continué exactement comme dans le cas du bronze.

Après refroidissement, nous avons introduit la solution obtenue avec notre laiton dans un matras jaugé d'un litre, et nous avons complété son volume à un litre avec H^2O distillée.

Nous avons ensuite dilué au 1/4 pour pouvoir effectuer le dosage et éviter une teinte trop foncée, puis nous avons prélevé 10 cc. de cette dilution au 1/4 que nous avons placés dans un tube à essai additionnés d'une goutte de réactif et de deux gouttes de soude à 40%. Au bout de trois minutes, la coloration bleue du cuivre a atteint son maximum, nous l'avons d'abord comparé à l'œil aux teintes données dans les mêmes conditions par des solutions étalons de sulfate de cuivre, et nous avons trouvé que la coloration donnée par une solution à 30 milligrammes par litre est celle qui se rapproche le plus de celle obtenue avec notre solution de laiton.

Nous avons donc pris comme étalon de comparaison cette solution qui contient 30 milligrammes de $SO^4Cu, 5\ H^2O$ par litre, renfermant par suite 7 milligrammes 641 de Cu pur.

Voici les épaisseurs en millimètre lues sur le Colorimètre au moment où l'égalité des teintes des deux plages a été réalisée.

Solution étalon	Solution à doser
h = 10	h' = 9

Ce chiffre est la moyenne de plusieurs déterminations.

Calcul du pourcentage de Cuivre dans le Laiton.

Notre solution étalon renfermait 7,641 milligrammes de Cu pur. La loi de Beer nous donne donc pour la solution de Laiton.

$$\frac{h}{h'} = \frac{c'}{c} \quad \text{ou} \quad \frac{10}{9} = \frac{x}{7{,}641}$$

d'où $x = \frac{10 \times 7{,}641}{9} = 33{,}96$ milligrammes de Cu pur dans 50 milligrammes, ce qui correspond à $33{,}96 \times 2 = 67{,}92\%$ Cu pur.

Le pourcentage de cuivre dans le Laiton se rapproche généralement de 70% de cuivre pur.

Chapitre II.

DOSAGE DU MANGANESE DANS SES ALLIAGES.

Nous nous sommes adressé à deux alliages, le ferromanganèse, et le cupromanganèse.

1° *Ferromanganèse.*

Technique opératoire. — A l'aide d'une lime, nous avons râpé une petite partie de l'alliage, et nous en avons pesé exactement un décigramme dans un bécher. Nous y avons ajouté environ deux centimètres cubes d'acide chlorhydrique au dixième et deux à trois gouttes d'acide azotique concentré. Nous avons chauffé lentement, en ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à dissolution complète, l'attaque complètement achevée, nous avons évaporé la solution pour chasser l'excès d'acide, puis nous avons versé le résidu dans un matras jaugé, et nous avons complété son volume à un litre avec de l'eau distillée.

Comme dans le cas du Cuivre, nous n'avons pas pu opérer sur cette solution qui était trop concentrée en manganèse, et donnait avec la formaldoxime, une coloration très foncée. Aussi l'avons-nous diluée au 1/4. Nous avons prélevé 10 cc. de cette dilution et y avons ajouté une goutte de formaldoxime, et deux gouttes de soude à 40%, puis nous l'avons chauffé au B. M. pour faire disparaître la coloration donnée par le fer.

D'autre part, nous avons préparé dans une série de tubes à essais, des mélanges de réactif à la formaldoxime et des solutions titrées de chlorure de manganèse pur de concentrations comprises entre 0 gr. 010 et 0 gr. 080 par litre.

Nous avons ensuite comparé les teintes obtenues avec ces solutions titrées de $Mn\ Cl^2$ avec celle donnée par le produit de l'attaque de l'alliage, et nous avons constaté que c'était la solution renfermant 0 gr. 050 de $Mn\ Cl^2$ par litre, et par suite 21 milligrammes 825 de Manganèse pur qui avait la concentration la plus voisine de celle provenant de notre alliage. Nous l'avons donc prise comme étalon de comparaison au Colorimètre, et lorsque l'égalité de teinte des deux plages a été réalisée les épaisseurs lues au Colorimètre ont été les suivantes:

Solution étalon	Solution d'alliage à 0,025 °/₀₀
h = 10	h' = 11

Ce chiffre est la moyenne de plusieurs déterminations.

Calcul du pourcentage du Manganèse pur contenu dans l'alliage ferromanganèse.

Notre solution étalon renfermant 50 mgr. de $Mn\ Cl^2$ par litre, et par suite 21,825 mgr. de Manganèse pur. La loi de Beer nous donne donc pour la solution à doser:

$$\frac{h}{h'} \quad \frac{c'}{c} \quad \text{ou} \quad \frac{10}{11} \quad \frac{x}{21{,}825}$$

d'où $x = \frac{21{,}825 \times 10}{11} = 19.84$ mgr. de Mn pur ‰.

Donc 0 gr. 025 d'alliage contiennent 0 gr. 01984 de Mn pur, ce qui correspond à 0 gr. $01984 \times 4 \times 1000 = 79{,}36$ gr. % de Mn pur. Le titre de cet alliage a été de 80% de Mn environ.

2° *Cupromanganèse.*

Technique opératoire. — La technique opératoire a été identique à celle utilisée pour le ferromanganèse. Nous avons dû également diluer la solution obtenue avec notre alliage au 1/4; sinon, la coloration due au cuivre était beaucoup trop sombre et il fallait chauffer très longtemps pour faire disparaître et pouvoir effectuer le dosage.

Nous avons pesé 0 gr. 1 d'alliage que nous avons attaqué comme précédemment; nous avons ensuite prélevé 10 cc. de la solution obtenue, diluée au 1/4 que nous avons placée dans un tube à essai avec une goutte de formaldoxime et deux gouttes de soude à 40%. Nous avons vu apparaître une forte coloration bleue due au cuivre, et la coloration due au manganèse est restée complètement masquée, ce qui prouve que notre alliage était beaucoup plus riche en cuivre qu'en manganèse. Nous avons chauffé le tube au B. M. durant cinq minutes, la coloration due au cuivre a complètement disparu, et celle due au manganèse a apparu avec une parfaite teinte. En comparant à l'œil cette teinte avec celle donnée par des solutions titrées de $Mn\,Cl^2$, nous avons constaté que la coloration se rapproche le plus de celle donnée par notre alliage est celle obtenue avec une solution de chlorure de Manganèse à 0 gr. 020 par litre, c'est-à-dire 8,730 milligrammes de man-

ganèse pur par litre. Nous avons utilisé cette solution comme étalon de comparaison au Colorimètre et quand l'égalité de teinte des deux plaques a été réalisée les épaisseurs lues en millimètres étaient les suivantes:

Solution étalon	Solution d'alliage à 0,025 °/oo
h = 10	h' = 11,5

L'épaisseur trouvée est la moyenne de plusieurs déterminations.

Calcul du pourcentage du manganèse pur contenu dans l'alliage cupromanganèse.

En appliquant la loi de Beer, nous avons trouvé que la solution provenant de l'attaque de l'alliage renfermait:

$$\frac{10}{11,5} = \frac{x}{8,730} \text{ ou } x = \frac{10 \times 8,730}{11,5} = 7,5913 \text{ mgr de}$$

Manganèse pur,

ce qui correspond avec le titre de notre cupromanganèse, à

$$7,5913 \times 4 \times 1000 = 30,3652 \text{ grammes \% de Mn pur.}$$

Chapitre III.

DOSAGE DU MANGANESE DANS LE VIN.

MM. Jadin et Astruc (34) ont montré que tous les végétaux renferment du Manganèse; nous nous sommes proposé de rechercher si la méthode à la formaldoxime s'applique à des semblables recherches phytochimiques, en particulier si elle permettait le dosage colorimétrique du Manganèse dans le vin.

Denigès (35) indique que dans beaucoup de vins naturels, le Manganèse se trouve à une dose variable voisine de 0 mgr. 6, mais pouvant atteindre exceptionnellement 9 milligrammes par litre. Au-dessus de 9 mgr. on peut admettre qu'il y a addition d'un produit manganésifère, par exemple de permanganate de potasse employé pour le désulfitage.

Technique opératoire. — Dans une capsule en platine, nous avons évaporé à sec 10 cc. de vin, nous avons ensuite calciné l'extrait jusqu'à obtention de cendres blanches. Ces cendres ont été reprises par 1 cc. d'acide chlorhydrique dilué et évaporées de nouveau à sec, puis reprises par 10 cc. d'eau distillée, pour ramener au volume initial. Nous avons mis cette solution dans un tube à essai et nous l'avons additionnée d'une goutte de réactif et de deux gouttes de soude à 40%.

Dans certains cas, la solution est devenue trouble, après addition du réactif et de soude, il nous a suffi de la filtrer pour pouvoir continuer le dosage.

En opérant comparativement avec des solutions étalons de Mn Cl^2 nous avons constaté que la coloration donnée par les cendres de notre vin était très voisine de celle donnée par une solution qui contenait 0 gr. 005 par litre de chlorure de Manganèse. — Nous avons choisi cette solution renfermant par suite 2 mgr. 1825 de manganèse pur comme étalon de comparaison au Colorimètre, et quand l'égalité de teinte des deux plages a été réalisée les épaisseurs en millimètres étaient les suivantes:

Solution étalon	Solution à doser
h = 10	h' = 8

Le chiffre 8, est la moyenne de plusieurs déterminations.

Calcul du pourcentage du Manganèse dans le Vin.

Notre solution étalon renfermant 2,1825 milligrammes de manganèse pur.

La loi de Beer nous donne pour la solution à doser, c'est-à-dire pour notre vin:

$$\frac{10}{8} = \frac{x}{2,1825} \quad \text{ou} \quad x = \frac{2,1825 \times 10}{8}$$

=2,728 milligrammes de Manganèse par litre.

CONCLUSIONS.

Il résulte de nos recherches:

1° Que la réaction à la formaldoxime, qui a déjà été appliquée par DENIGÈS (9) au dosage du nickel, peut être utilisée pour le dosage colorimétrique du Cuivre et du Manganèse.

2° Les colorations obtenues suivent la loi de BEER, et les mesures colorimétriques ne nécessitent aucune correction, aucune courbe de graduation de l'appareil.

3° La méthode s'applique aux solutions très diluées, — elle perd au contraire sa précision, si la concentration augmente, les colorations deviennent trop foncées.

4° Elle permet dans les divers produits industriels d'opérer sur des quantités très faibles de substances et par suite de ne pas détériorer l'objet sur lequel est fait la prise d'essai.

5° Un certain nombre de métaux donnent des colorations avec la formaldoxime et la soude, mais ces colorations ne se produisent pas toutes dans les mêmes conditions, il est possible, en précisant la technique opératoire, d'obtenir uniquement la teinte due à un ion déterminé.

6° Cette observation a été utilisée pour le dosage de Cu et Mn dans leurs principaux alliages:

Nous avons pu ainsi mettre au point une technique de titrage de Cu et Mn évitant la séparation préalable des éléments étrangers.

7° La méthode s'applique également aux recherches phytochimiques et nous l'avons utilisée pour doser le Manganèse dans les vins. Son exactitude permet, en opérant sur 10 cc. de vin, et même moins, de dépister l'emploi pour le désulfitage de produits manganésifères.

En résumé, la méthode à la formaldoxime permet d'effectuer avec précision le titrage colorimétrique de Mn et Cu, dans à peu près toutes les conditions possibles, — elle présente donc, à ce point de vue, un très grand intérêt.

BIBLIOGRAPHIE.

1) Journ. Pharm. et Chim., t. 2, série 8, p. 485, 1925.

2) Tschugaeff. — Ann. Chim. Anal. et Chim. appliquée, T. 8, p. 99, 1926.

3) Brunk. — (Journ. Pharm. et Chim., T. 2, série 8, p. 487, 1925).

4) Atack. — (Journ. Pharm. et Chim., T. 2, série 8, p. 488, 1925.

5) Denigès. — Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, p. 101, 1932.

6) Bach. — C. R. Ac. Sc. T. CXXVIII, p. 363, 1899.

7) Frésénius. — Traité d'analyse chim. quantitative, 12e Edition française, 1922.

8) Koninck, L. L. de Koninck, traité de Chim. anal. min. qualitative et quantitative, 2e Edition française, d'après la 3e Edition belge.

9) Denigès. — Bull. Trav. Soc. Pharm., Bordeaux, p. 106, 1932.

10) Pelouze. — Traité d'analyse des Subst. minér. par A. Carnot, T. 4, p. 281.

11) Traité d'analyse des subst. minér. par A. Carnot, p. 286.

12) Haen. — Ann. der Chem. und Pharm. T. XCL, p. 237.

13) Low-Engin, and Mining Journal, p. 124, 1895.

14) Traité d'analyse des Subst. minér. par A. Carnot, T. 4, p. 288.

15) Traité d'analyse des Subst. minér. par A. Carnot, T. 4, p. 290.

16) Denigès. — Précis de Chim. Analyt. 3e Edition, p. 669.

17) Traité d'analyse des Subst. minér. par A. Carnot, T. 4, p. 291.

18) Rupeau. — Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 1895, p. 293.

19) Traité d'analyse des subst. minér. par A. Carnot, T. 4, p. 252.

Vu :

Strasbourg, le 28 mai 1934

Le Président du Jury,

Y. VOLMAR

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 29 mai 1934

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie

J. E. LOBSTEIN

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 30 mai 1934

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil
de l'Université

MAUGAIN